

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-268503

(43)Date of publication of application : 25.09.2003

(51)Int.Cl.

C22C 38/00

C21D 8/10

C22C 38/58

(21)Application number : 2002-064395

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 08.03.2002

(72)Inventor : ISEDA ATSURO

**(54) AUSTENITIC STAINLESS STEEL TUBE HAVING EXCELLENT WATER VAPOR OXIDATION RESISTANCE AND PRODUCTION METHOD THEREOF****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an austenitic stainless steel tube which has a wholly uniform, regulated, fine-grained structure where grains are not coarsened even when reheated to high temperature by welding or high temperature bending, and which maintain satisfactory oxidation resistance in moisture, and to provide a production method thereof.

**SOLUTION:** The austenitic stainless steel tube comprises 0.03 to 0.12% C, 0.1 to 0.9% Si, 0.1 to 2% Mn, 15 to 22% Cr, 8 to 15% Ni, 0.002 to 0.05% Ti, 0.3 to 1.5% Nb, 0.0005 to 0.03% sol.Al, 0.005 to 0.2% N and 0.001 to 0.008% O (oxygen), and the balance Fe with impurities, and has a fine-grained structure having an austenite grain size number of  $\geq 7$ , and, preferably, having a grain mixing ratio of  $\leq 10\%$ . The production method includes (1) a process for heating and holding at 1,100 to 1,350° C, and then cooling at a cooling rate of  $\geq 0.25^\circ \text{C/sec}$ , (2) a process for plastic processing in the temperature range of  $\leq 500^\circ \text{C}$  at a reduction in area of  $\geq 10\%$ , and (3) a process for cooling after heat and holding at a temperature that is in the range of 1,050 to 1,300° C and lower than the heating temperature in the process (1) by  $\geq 10^\circ \text{C}$ .

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 26.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3632672

[Date of registration] 07.01.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-268503

(P2003-268503A)

(43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 2 2 C 38/00	3 0 2	C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z 4 K 0 3 2
C 2 1 D 8/10		C 2 1 D 8/10	D
C 2 2 C 38/58		C 2 2 C 38/58	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2002-64395 (P2002-64395)	(71) 出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成14年3月8日 (2002.3.8)	(72) 発明者	伊勢田 敦朗 兵庫県尼崎市東向島西之町1番地 住友金属工業株式会社関西製造所特殊管事業所内
		(74) 代理人	100083585 弁理士 穂上 照忠 (外1名) Fターム (参考) 4K032 AA01 AA05 AA13 AA16 AA21 AA22 AA24 AA25 AA26 AA31 AA35 BA03 CA02 CA03 CD01 CD02 CD03 CF03 CG01 CG02 CH03 CH06 CK03

(54) 【発明の名称】 耐水蒸気酸化性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼管およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】全体が均質な整粒の細粒組織で、この細粒組織が溶接や高温曲げ加工による高温再加熱を受けても粗粒化せず、良好な耐水蒸気酸化性が維持されるオーステナイト系ステンレス鋼管とその製造方法を提供する。

【解決手段】C: 0.03~0.12%、Si: 0.1~0.9%、Mn: 0.1~2%、Cr: 15~22%、Ni: 8~15%、Ti: 0.002~0.05%、Nb: 0.3~1.5%、sol. Al: 0.0005~0.03%、N: 0.005~0.2%、およびO (酸素): 0.001~0.008%、残部: Feおよび不純物からなり、オーステナイト結晶粒度番号が7以上、好ましくは混粒率が10%以下の細粒組織のオーステナイト系ステンレス鋼管および工程①1100~1350℃に加熱保持後、冷却速度0.25℃/秒以上で冷却、工程②500℃以下の温度域で断面減少率10%以上の塑性加工、工程③1050~1300℃の範囲内の温度で、かつ工程①における加熱温度よりも10℃以上低い温度に加熱保持後冷却、の工程を経るその製法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】質量%で、C：0.03～0.12%、Si：0.1～0.9%、Mn：0.1～2%、Cr：15～22%、Ni：8～15%、Ti：0.002～0.05%、Nb：0.3～1.5%、sol. Al：0.0005～0.03%、N：0.005～0.2%、およびO（酸素）：0.001～0.008%を含み、残部がFeおよび不純物からなり、オーステナイト結晶粒度番号が7以上の細粒組織であることを特徴とする耐水蒸気酸化性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼管。

【請求項2】質量%で、C：0.03～0.12%、Si：0.1～0.9%、Mn：0.1～2%、Cr：15～22%、Ni：8～15%、Ti：0.002～0.05%、Nb：0.3～1.5%、sol. Al：0.0005～0.03%、N：0.005～0.2%、O（酸素）：0.001～0.008%、および下記の第1群および第2群のいずれか一方または両方から選んだ少なくとも1種の成分を含み、残部がFeおよび不純物からなり、オーステナイト結晶粒度番号が7以上の細粒組織であることを特徴とする耐水蒸気酸化性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼管。

第1群：質量%で、それぞれ0.0001～0.2%のCa、Mg、Zr、BおよびREM。

第2群：質量%で、それぞれ0.01～5%のCu、MoおよびW。

【請求項3】オーステナイト結晶粒の混粒率が10%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の耐水蒸気酸化性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼管。

【請求項4】請求項1または2に記載の化学組成を有する鋼管を、下記の工程①、②および③で順次処理することを特徴とする耐水蒸気酸化性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼管の製造方法。

工程①：1100～1350℃に加熱保持した後、冷却速度0.25℃/秒以上で冷却する。

工程②：500℃以下の温度域で断面減少率10%以上の塑性加工を行う。

工程③：1050～1300℃の範囲内の温度で、かつ上記の工程①における加熱温度よりも10℃以上低い温度に加熱保持した後冷却する。

【請求項5】請求項1または2に記載の化学組成を有する素材鋼を、下記の工程④、⑤、⑥、⑦および⑧で順次処理することを特徴とする耐水蒸気酸化性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼管の製造方法。

工程④：素材鋼を1100～1350℃に加熱する。

工程⑤：熱間加工により鋼管に成形する。

工程⑥：成形後の鋼管を、冷却速度0.25℃/秒以上で冷却する。

工程⑦：500℃以下の温度域で断面減少率10%以上

の塑性加工を行う。

工程⑧：1050～1300℃の範囲内の温度で、かつ上記の工程⑥における加熱温度よりも10℃以上低い温度に加熱保持した後冷却する。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボイラの過熱器管や再熱蒸気管、化学工業用の加熱炉管等に用いられる耐水蒸気酸化性と高温強度に優れたオーステナイト系ステンレス鋼管とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、高効率化のために蒸気の温度と圧力を高めた超々臨界圧ボイラの新設が世界中で進められている。これは、省エネルギーと資源の有効活用、および環境保全のためのCO<sub>2</sub> ガス排出量削減がエネルギー問題の解決課題の一つとなっており、重要な産業政策となっているからであり、化石燃料を燃焼させる発電用ボイラや化学工業用の反応炉の場合、高効率な超々臨界圧ボイラが有利なためである。

【0003】蒸気の高圧高温化は、ボイラの熱交換器管や、化学工業用の加熱炉管の実稼動時における管温度を上昇させる。このため、これらの鋼管には、高温強度と高温耐食性に加えて、管内面の耐水蒸気酸化性が良好なことが要求される。これは、剥離した水蒸気酸化スケールがタービンブレードを損傷させたり、管の曲がり部等に堆積した場合にはその部分が過熱され、最悪の場合、噴破事故にもつながるからである。

【0004】オーステナイト系ステンレス鋼管は、フェライト系鋼管に比べて高温強度と高温耐食性が優れる。このため、強度と耐食性の観点からフェライト系鋼管が使えなくなる650℃以上の高温域では、オーステナイト系ステンレス鋼管が使われる。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼管といえども、その管内面に水蒸気酸化スケールが生成し、これが剥離する。これを防止するため、従来から様々な工夫がなされてきた。以下にその代表的ものを示す。

(1)母材のCr含有量を高めて耐食性を高める方法。

(2)表面に高耐食性のクロマイズ層を形成させる方法。

(3)表面にショットピーニングや冷間加工を施して表層部分に加工ひずみ付与し、次いで熱処理を施して表層部を細粒層にする方法（例えば、特公昭61-37335号公報、参照）。

(4)表面に浸炭または窒化処理を施して表層部分に浸炭層または窒化層を形成させた後、熱処理を施して表層部を細粒層にする方法（例えば、特開昭57-29530号公報、参照）。

(5)母材全体を細粒組織にする方法（例えば、特開昭58-87224号、同58-167726号、同61-91326号、同61-238913号、同61-91327号、同61-91328号の各公報、参照）。

【0005】しかしながら、上記の各方法には次に述べ

ような欠点があった。すなわち、(1)の方法は、ボイラや化学工業用の熱交換器管や加熱炉管に多用されているSUS347HやSUS304H等の18Cr-8Ni系のオーステナイトステンレス鋼の場合、そのCr含有量を増加させることを意味する。しかし、この場合には組織の安定性を確保するためにNi含有量も増加させる必要があるため、その鋼は18Cr-8Ni系とは異なるものとなる。このようなCrとNiの含有量を高めた高耐食材料としては、22Cr-12Ni系のSUS309、25Cr-20Ni系のSUS310等がある。しかし、これらの鋼は高価であり、溶接性および加工性も悪い。また、高耐食性の高級材料を使うためには、設計段階からの材料認可を受けることが必要であるため、既設プラントの取り替え管には使用できない。

(2)の方法(クロマイジング処理)は、得られる鋼管が非常に高価であり、製造可能な管寸法にも制約がある。また、管を曲げるとクロマイズ層が破損することがある。さらに、その処理は、1100℃以上の高温での長時間熱処理であるため、母材の性能を害する。また更に、溶接するとクロマイズ層がない部分ができ、その部位のみが選択的に腐食されることもある。(3)および(4)の方法は、形成させた細粒層が、ボイラの組立施工における高温曲げ加工、加熱処理および溶接等により容易に粗粒化し、細粒化の効果が消失する場合がある。細粒層は、一旦粗粒化すると再び細粒化することはない。

(5)の方法は、Nbまたは/およびTiの炭窒化物の析出、冷間加工および最終熱処理の組合せにより母材全体を細粒組織にする方法である。具体的には、NbおよびTiのいずれか一方または両方を含み、その含有量をCまたは/およびNの含有量とバランスさせた18Cr-8Ni系のオーステナイトステンレス鋼を対象に、次の加工熱処理を行う方法である。

【0006】第1工程として、NbやTiの炭窒化物を固溶させるための前段熱処理を行う。第2工程として、ひずみを蓄積させるための冷間加工を行う。第3工程として、第1工程の前段熱処理時の加熱温度よりも30℃以上低い温度に加熱保持した後冷却する最終熱処理を行う。

【0007】上記の第1から第3までの工程をとる場合には、第3工程における再結晶化が第2工程において蓄積させた加工ひずみの駆動力によって促進されるので、母材全体が細粒組織となる。

【0008】しかし、この従来技術の(5)の方法で利用されているNbやTiの炭窒化物は、これを高温域において確実に固溶させた後に、これを再び微細に分散析出させる際の核生成能が不十分である。また、第2工程におけるひずみも、これを均一に蓄積させることが難しい。その結果、(5)の方法では、均質な整粒の細粒組織が得にくく、最終製品がしばしば粗大粒を伴った混粒組織になりやすい。この粗大粒を伴った混粒組織となった

ものの粗粒部分には、厚さが異常に厚い瘤状の水蒸気酸化スケール層が生成し、この瘤状スケール層が剥離しやすい。

【0009】また、NbやTiの炭窒化物は、高温での安定性に欠け、ボイラの組立施工等に際して行われる溶接や高温曲げ加工時に再固溶しやすく、再固溶した場合はそのピン留め効果を失うため、異常な粒成長が起こり、細粒組織が消失する。つまり、(5)の方法では、均質な整粒の細粒組織で、しかも細粒組織が施工中においても安定なオーステナイト系ステンレス鋼管を得ることはできない。

【0010】ここで、組織を細粒にすると耐水蒸気酸化性が向上するのは次のメカニズムによる。高温蒸気による水蒸気酸化を抑制するためには、その表面にCr濃度が高く安定な保護性の高い皮膜(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる皮膜)を生成させる必要があるが、この保護性の高い皮膜は母材表層部のCr濃度が十分に高くないと生成しない。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼では、550~750℃の高温域でも母材のCrの拡散が遅く、18Cr-8Ni系の鋼の場合、前記の保護性の高い皮膜が生成しにくい。これに対し、その組織を細粒にした鋼では、結晶粒界がCrの拡散経路となり、母材内部のCrが表層部に容易に供給される。その結果、表面に前記の保護性の高い皮膜が生成し、耐水蒸気酸化性が向上する。

【0011】18Cr-8Ni系のオーステナイト系ステンレス鋼の場合、結晶粒度と耐水蒸気酸化性との間には強い相関があり、細粒鋼ほど優れた耐水蒸気酸化性を示し、ASTM(American Society for Testing and Material:アメリカ材料試験協会)に規定しているオーステナイト結晶粒度番号が7番以上の細粒であれば耐水蒸気酸化性が向上することが当業者にはよく知られている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第1の課題は、全体が均質な整粒の細粒組織で、この細粒組織が施工中の溶接や高温曲げ加工によっても変化することがない耐水蒸気酸化性に優れた安価なオーステナイト系ステンレス鋼管を提供することにある。また、第2の課題は、細粒組織が施工中の溶接や高温曲げ加工によっても変化することがないだけでなく、クリープ強度をも高めることが可能な耐水蒸気酸化性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼管の製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明のオーステナイト系ステンレス鋼管は下記(1)、(2)および(3)の鋼管である。また、本発明のオーステナイト系ステンレス鋼管の製造方法は下記(4)および(5)の方法である。

【0014】(1)質量%で、C:0.03~0.12

%, Si: 0.1~0.9%, Mn: 0.1~2%, Cr: 15~22%, Ni: 8~15%, Ti: 0.002~0.05%, Nb: 0.3~1.5%, sol. Al: 0.0005~0.03%, N: 0.005~0.2%, およびO(酸素): 0.001~0.008%を含み、残部がFeおよび不純物からなり、オーステナイト結晶粒度番号が7以上の細粒組織であることを特徴とする耐水蒸気酸化性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼管。

【0015】(2)上記(1)に記載の成分に加えて、さらに下記の第1群および第2群のいずれか一方または両方から選んだ少なくとも1種の成分を含み、残部がFeおよび不純物からなり、オーステナイト結晶粒度番号が7以上の細粒組織であることを特徴とする耐水蒸気酸化性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼管。

第1群…質量%で、それぞれ0.0001~0.2%のCa、Mg、Zr、B、およびREM。

第2群…質量%で、それぞれ0.1~5%のCu、MoおよびW。

【0016】(3)オーステナイト結晶粒の混粒率が10%以下であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の耐水蒸気酸化性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼管。

【0017】(4)上記(1)または(2)に記載の化学組成を有する鋼管を、下記の工程①、②および③で順次処理することを特徴とする耐水蒸気酸化性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼管の製造方法(第1の方法)。

【0018】工程①: 1100~1350℃に加熱保持した後、冷却速度0.25℃/秒以上で冷却する。

【0019】工程②: 500℃以下の温度域で断面減少率10%以上の塑性加工を行う。

【0020】工程③: 1050~1300℃の範囲内の温度で、かつ上記の工程①における加熱温度よりも10℃以上低い温度に加熱保持した後冷却する。

【0021】(5)上記(1)または(2)に記載の化学組成を有する素材鋼を、下記の工程④、⑤、⑥、⑦および⑧で順次処理することを特徴とする耐水蒸気酸化性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼管の製造方法(第2の方法)。

【0022】工程④: 素材鋼を1100~1350℃に加熱する。

【0023】工程⑤: 熱間加工により鋼管に成形する。

【0024】工程⑥: 成形後の鋼管を、冷却速度0.25℃/秒以上で冷却する。

【0025】工程⑦: 500℃以下の温度域で断面減少率10%以上の塑性加工を行う。

【0026】工程⑧: 1050~1300℃の範囲内の温度で、かつ上記の工程④における加熱温度よりも10℃以上低い温度に加熱保持した後冷却する。

【0027】ここで、オーステナイト結晶粒度番号とは前述のASTMに規定される粒度番号のことである。

【0028】また、オーステナイト結晶粒の混粒率(%)とは、光学顕微鏡による上記オーステナイト結晶粒度番号の判定に際して観察した視野数をN、1視野内において、最大頻度をもつ粒度番号の粒からおおむね3以上異なった粒度番号の粒が偏在し、これらの粒が約20%以上の面積を占める状態にあり、混粒と判定される視野数をnとしたとき、式 $\{(n/N) \times 100\}$ で定義される値のことである。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明者は、18Cr-8Ni系のオーステナイトステンレス鋼の細粒化技術について種々の検討を行った結果、以下の新たな知見を得た。

【0030】すなわち、母材全体を細粒組織にする従来の技術は、NbやTiの炭窒化物それ自体を利用したものである。しかし、この従来技術は、前述したように、NbやTiの炭窒化物が高温での安定性に欠け、均質な整粒の細粒組織を安定して得ることが困難である。また、NbやTiの炭窒化物が施工中の溶接や高温曲げ加工時に再固溶または凝集粗大化しやすく、せっかくできた細粒組織を維持させることが困難である。

【0031】そこで、高温でも安定な物質であって、均質な整粒の細粒組織を安定して形成させるのに寄与し、しかも再加熱しても再固溶しにくい物質の発見に努めた結果、以下のことが判明した。

(a)Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が均一に分散析出したNb含有鋼では、製品の熱処理時に、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を核にしてその周りにNb炭窒化物が析出した複合析出物が均一に分散生成すること。

(b)上記の複合析出物は、NbやTiの炭窒化物と同様の細粒化作用を有する。したがって、これを利用すれば、均質な整粒の細粒組織を安定して得ることができるだけでなく、複合析出物が高温においても安定なために、施工中の溶接や高温曲げ加工時にも再固溶せず、細粒組織が維持されること。

(c)上記のTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、製鋼時に十分精錬を行ってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>等の介在物をできるだけ少なくした溶鋼に適量のNbを添加した後、鋼の酸素含有量を適正範囲(0.001~0.008質量%)に調整し、しかる後に適量(0.002~0.05質量%)のTiを添加含有させることによって生成させることが可能なこと。

(d)上記の複合析出物は、Ti添加によってTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を均一に分散生成させ、Nb含有量を適正範囲(0.3~1.5質量%)とした鋼を熱処理すれば均一に分散生成すること。

(e)瘤状の水蒸気酸化スケールが発生することがない耐水蒸気酸化性は、最終熱処理により、ASTMに規定されるオーステナイト結晶粒度番号が7以上の金属組織にす

れば確保され、その金属組織の混粒の程度が前述した混粒率で10%以下の場合には耐水蒸気酸化性が一段と向上すること。

(f)上記(e)に記載の金属組織は、NbやTiの炭窒化物を利用する従来技術では最終熱処理温度をその前段階の熱処理温度よりも30℃以上低い温度にすることが必要であったが、本発明が対象とする鋼の場合には、前段熱処理温度よりも10℃以上低い温度で最終熱処理すれば得られ、従来技術で得られる製品よりもクリープ強度の高い製品が得られること。

【0032】以下、本発明のオーステナイト系ステンレス鋼管に係る化学組成、結晶粒度および混粒率、ならびに製造方法の諸条件を上記のように定めた理由について詳細に説明する。なお、以下において「%」は特に断らない限り「質量%」を意味する。

【0033】C:0.03~0.12%

Cは、高温用オーステナイト系ステンレス鋼として必要な高温引張強さ、高温クリープ強度を確保する上で必要な成分であり、最低でも0.03%以上の含有量が必要である。しかし、その含有量が0.12%を超えると、Crの炭化物が増え、溶接性が低下するので上限は0.12%とした。望ましいC含有量は0.05~0.1%である。

【0034】Si:0.1~0.9%

Siは、製鋼時に脱酸剤として添加されるが、鋼の耐水蒸気酸化性を高めるためにも有効な元素である。微細なTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を均一に析出させるには、製鋼時に適正な脱酸を行って鋼を清浄にしなければならないので、そのためには最低でも0.1%以上の含有量が必要である。しかし、その含有量が過剰になると鋼の加工性が悪くなるので上限は0.9%とした。好ましい範囲は0.1~0.75%である。

【0035】Mn:0.1~2%

Mnは、鋼中に含まれる不純物のSと結合してMnSを形成し、熱間加工性を向上させるが、その含有量が0.1%未満では前記の効果が得られない。一方、その含有量が過剰になると、鋼が硬く脆くなり、かえって加工性や溶接性を損なうので上限は2%とした。望ましいMn含有量は0.2~1.7%である。

【0036】Cr:15~22%

Crは、耐酸化性、耐水蒸気酸化性および耐食性を確保する重要元素である。オーステナイト系ステンレス鋼として最低限必要なCr含有量は15%である。Cr含有量が多いほど前記の各耐食性は向上するが、組織の安定性が低下し、オーステナイト組織を安定にするために高価なNi含有量の増加を余儀なくされるだけでなく、溶接性も低下する。よって、Cr含有量は15~22%とする。好ましい範囲は17~20%である。

【0037】Ni:8~15%

Niは、オーステナイト組織を安定にする元素であり、

耐食性の確保にも重要な合金元素である。上記Cr量とのバランスからNi含有量の下限は8%である。一方、過剰なNi含有量はコスト上昇を招くだけでなく、クリープ強度の低下を招くので、その上限は15%とする。望ましいのは8.5~13%である。

【0038】Ti:0.002~0.05%

Tiは、後述するO(酸素)と同様に、本発明の鋼管の大きな特徴の一つである前記の複合析出物の核となるTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を均一に分散生成させるために欠くことのできない元素である。その含有量が0.002%未満では、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成せず、仮に生成しても均一に分散生成する量が少なすぎ、効果が得られない。一方、その含有量が0.05%を超えると、粗大なTiNが生成してNb炭窒化物の微細分散析出を阻害し、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を核とする微細分散した複合析出物が生成しなくなる。よって、Ti含有量は0.002~0.05%とした。好ましいのは0.002~0.03%である。

【0039】Nb:0.3~1.5%

Nbは、前記の複合析出物を生成させるために欠くことのできない元素であり、最低でも0.3%の含有量が必要である。しかし、1.5%を超えて含有させると、著しく粗大な析出物が生成し強度をそこなう。このため、Nb含有量は0.3~1.5%とした。好ましいのは0.4~1.3%である。

【0040】sol.Al:0.0005~0.03%

Alは、脱酸剤として添加させるが、多量に添加するとTiの添加効果が失われるので、その含有量はsol.Al含有量で0.03%以下とする。一方、十分な脱酸効果を得るには0.0005%以上のsol.Al含有量が必要である。好ましいのは0.001~0.02%である。

【0041】N:0.005~0.2%

Nは、固溶強化とNb炭窒化物による析出強化の作用をもつ成分である。その含有量が0.005%未満では前記の効果が得られない。一方、その含有量が0.2%を超えると、塊状の窒化物が生成して鋼質を害するだけでなく、前記複合酸化物の微細分散析出を阻害する。よって、N含有量は0.005~0.2%とした。望ましいのは0.01~0.15%である。

【0042】O(酸素):0.001~0.008%

Oは、前述したTiと同様に、前記複合析出物の核となるTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を均一に分散生成させるために欠くことのできない元素である。その含有量が0.001%未満では、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成しない。一方、その含有量が0.008%を超えると、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の粗大な酸化物を形成して鋼質を著しく害し、強度や靱性を損なう。このため、O含有量は0.001~0.008%とした。好ましいのは0.001~0.005%である。

【0043】上記Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の微細分散析出は、前述したように、製鋼時に十分精錬してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>

等の不純物をできるだけ少なくするとともに、溶存酸素量を0.001~0.008%の範囲に調整した溶鋼に、その含有量が0.002~0.05%になるようにTiを添加することにより可能である。この際に用いるのに好適な溶解法の例としては、真空溶解法(VOD)、アルゴン雰囲気溶解法(AOD)を挙げることができる。また、Ti添加前の溶鋼は純度が高いものほどよいので、例えばVOD、AOD等の二次精錬を行ってより一層の高純度溶鋼とし、これにTiを添加するのが好ましい。

【0044】本発明の耐水蒸気酸化性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼管の一つは、上記の成分の外、残部がFeと不純物とからなり、かつオーステナイト結晶粒の大きさ、さらには混粒の割合が前記のように調整されているものである。

【0045】本発明のオーステナイト系ステンレス鋼管のもう一つは、前記の第1群および第2群のいずれか一方または両方の群の中から選んだ少なくとも1種の成分を含む鋼管である。以下、これらの成分について説明する。

【0046】第1群(Ca、Mg、Zr、BおよびREM)

これらの元素は、いずれも、強度、加工性および耐水蒸気酸化性を向上させる作用を有する。したがって、その効果を得たい場合には1種以上を積極的に添加含有させてもよい。その効果は、それぞれ、0.0001%以上の含有量で顕著になる。しかし、それぞれの含有量が0.2%を超えると、加工性および溶接性を損なう。このため、添加する場合のこれら元素の含有量は、それぞれ0.0001~0.2%とするのがよい。さらに好ましいのは、それぞれ、0.0001~0.1%である。なお、上記のREMとは、La、Ce、Y、Pd、NdおよびHfのことである。

【0047】第2群(Cu、MoおよびW)

これらの元素は、いずれも強度を向上させる作用を有する。従って、その効果を得たい場合には1種以上を積極的に添加含有させてもよく、その場合、それぞれ、0.1%以上の含有量で上記の効果が顕著になる。しかし、それぞれの含有量が5%を超えると、靱性、延性、加工性を損なう。従って、添加する場合のこれら元素の含有量は、それぞれ0.1~5%とするのがよい。一層好ましい範囲は0.05~4.5%である。

【0048】なお、不純物中のPおよびSの含有量は、少なければ少ないほどよいので、本発明ではその上限は特に規定しない。しかし、過度な低減はコスト上昇を招く。このため、その含有量の許容上限は、SUS304等と同様に、Pは0.040%、Sは0.030%とするのがよい。

【0049】上記のP、S以外の不純物としては、スクラップから混入することがあるCoが挙げられる。しか

し、Coは、本発明の鋼管の特性に特別な悪影響を及ぼさない。従って、不純物として混入する場合のCo含有量は特に制限しない。ただし、Coは放射化元素でもあるから、混入する場合のCo含有量は0.8%以下、望ましくは0.5%以下にするのがよい。

【0050】次に、本発明の製造方法について説明するが、第1の方法(請求項4に記載の方法)は、予め所定の寸法に成形された鋼管に加工熱処理を施して所定寸法の製品鋼管を得る方法であり、第2の方法(請求項5に記載の方法)は、鋼管に成形する前の素材(丸鋼)の段階の鋼に塑性加工と熱処理を施して所定寸法の製品鋼管を得る方法である。

【0051】ここで、第2の方法における工程④と工程⑥は第1の方法における工程①に相当し、以下これを前段熱処理と称する。また、第2の方法における工程⑦と第1の方法における工程②は同じであり、以下これを塑性加工と称する。さらに、第2の方法における工程⑧と第1の方法における工程③は同じであり、以下これを最終熱処理と称する。

20 【0052】前段熱処理：本発明方法においては、最終熱処理前に行われる塑性加工の前に、鋼を加熱してNb炭窒化物を十分に固溶させておくのであるが、そのためには1100℃以上に加熱する必要がある。しかし、1350℃を超える温度に加熱すると、高温粒界割れや延性低下を引き起こす。

【0053】なお、本発明の第2の方法では、この加熱後、ユージンセジュール法に代表される熱間押出製管法や、マンネスマンブラグミル法やマンネスマンマンドレルミル法等に代表されるロール圧延製管法によって素材の鋼を所定寸法の鋼管に成形する。

【0054】そして、第1の方法においては加熱後の鋼管、第2の方法においては成形後の鋼管を冷却する。その際の冷却速度、なかでも800℃から500℃までの冷却速度が0.25℃/秒を下回ると、冷却中に粗大なNb炭窒化物やCr炭化物が析出し、本発明の目的である微細に分散したNbの複合析出物ができず、所望の細粒組織が得られなくなる。

【0055】従って、前段熱処理の加熱温度は1100~1350℃、冷却速度は0.25℃/秒以上とした。好ましい加熱温度は1150~1270℃、好ましい冷却速度は1℃/秒以上である。なお、冷却速度は速ければ早いほどよいので、上限は限定しない。

【0056】塑性加工：この塑性加工は、次の最終熱処理において再結晶を促進させるためにひずみを付与する目的で行うが、加工温度が500℃を超えると、ひずみが十分に蓄積されない。また、断面減少率が10%未満では再結晶に必要なひずみを付与することができず、次の最終熱処理を行っても所望の細粒組織は得られない。このため、塑性加工は、500℃以下の温度域で、かつ断面減少率10%以上で行うこととした。望ましい加工

温度の上限は300℃、望ましい断面減少率の下限は20%である。なお、断面減少率は高ければ高いほどよいので上限は規定しないが、通常の加工での最大値は90%程度である。また、この加工工程は製品鋼管の寸法を決定する工程でもある。

【0057】最終熱処理：所望の細粒組織を得るための熱処理である。この熱処理の加熱温度が1050℃よりも低いと、十分な再結晶が起こらず、所望の細粒組織が得られないだけでなく、結晶粒が扁平な加工組織となり、クリープ強度を損なう。逆に、1300℃を超えると、前段熱処理の場合と同様に、高温粒界割れや延性低下を引き起こす。また、最終熱処理の加熱温度を前段熱処理の温度よりも10℃以上低くしないと、本発明の効果が得られず、粗大な結晶粒となる。このため、最終熱処理は1050～1300℃の範囲内の温度で、かつ前段熱処理の温度よりも10℃以上低い温度で行うこととした。好ましい加熱温度は1140～1240℃の範囲内の温度で、かつ前段熱処理の温度よりも10℃以上低い温度である。なお、加熱後の冷却速度は特に制限しないが、0.25℃/秒以上とするのが望ましい。これは、前段熱処理の場合と同様に、0.25℃/秒を下回る冷却速度で冷却すると、粗大な析出物（Nb炭窒化物およびCr炭化物）が生成し、強度および耐食性が損なわれるからである。

【0058】

【実施例】《実施例1》表1に示す化学組成を有する20種類の鋼を溶製した。なお、No.1～13およびNo.17～20の鋼は、容量50kgの真空溶解炉を用いて溶製し、得られた鋼塊を下記の製造法Aにより板材に仕\*

表 1

区分	No.	化 学 組 成										(単位：質量%、残部：Feおよび不純物)			
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Nb	sol.Al	N	O	その他	
本 発 明 の 例	1	0.09	0.11	1.45	0.006	0.002	18.42	11.45	0.007	0.76	0.005	0.043	0.0065	Ca:0.0005	
	2	0.05	0.25	1.89	0.024	0.001	18.78	12.75	0.005	0.80	0.001	0.065	0.0036	—	
	3	0.06	0.90	1.98	0.003	0.001	18.98	12.37	0.015	0.52	0.016	0.108	0.0021	Mg:0.0010	
	4	0.08	0.45	0.11	0.029	0.002	21.98	14.89	0.006	1.06	0.019	0.197	0.0079	Mo:2.30	
	5	0.12	0.33	0.15	0.031	0.003	15.02	8.23	0.002	1.47	0.001	0.006	0.0076	B:0.0017, Mg:0.0034, Nd:0.05	
	6	0.07	0.34	0.65	0.015	0.003	16.75	9.90	0.038	0.59	0.029	0.017	0.0042	Zr:0.0007	
	7	0.03	0.45	0.98	0.026	0.002	20.12	11.21	0.049	0.31	0.011	0.140	0.0017	—	
	8	0.06	0.67	0.35	0.028	0.002	18.48	10.03	0.013	0.72	0.007	0.076	0.0021	La:0.14	
	9	0.08	0.32	1.45	0.019	0.001	17.63	10.45	0.034	0.88	0.003	0.034	0.0032	Ce:0.18	
	10	0.09	0.44	1.60	0.008	0.002	18.30	12.78	0.011	0.92	0.018	0.050	0.0076	—	
	11	0.11	0.18	1.56	0.028	0.003	20.75	14.33	0.020	0.99	0.009	0.126	0.0037	Pd:0.12	
	12	0.06	0.38	1.78	0.031	0.001	19.65	12.65	0.004	1.34	0.003	0.078	0.0011	W:0.56, Mg:0.0020, Ca:0.0003	
	13	0.11	0.36	1.55	0.013	0.002	18.73	12.34	0.009	1.21	0.017	0.072	0.0068	Y:0.08	
	14	0.10	0.41	1.87	0.012	0.002	18.45	10.89	0.012	1.07	0.014	0.036	0.0050	—	
	15	0.06	0.31	1.43	0.026	0.002	19.03	13.23	0.009	0.49	0.009	0.062	0.0025	Mo:0.56, W:1.06, B:0.0034	
	16	0.07	0.45	1.72	0.023	0.003	18.72	10.97	0.013	0.60	0.023	0.075	0.0031	Cu:2.45	
比 較 例	17	0.08	0.21	1.23	0.028	0.003	19.74	8.92	*	0.62	0.020	0.065	0.0067	—	
	18	0.12	0.42	1.63	0.020	0.002	16.51	9.28	0.049	0.39	0.029	0.128	*	—	
	19	0.08	0.38	1.11	0.021	0.003	18.72	11.98	*0.25	0.62	0.009	0.103	*0.0103	—	
	20	0.08	0.38	1.11	0.021	0.003	18.72	11.98	0.018	*0.24	0.009	0.103	0.0045	—	

注) \* 印は、本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

\* 上げた。また、No.14～16の鋼は、容量150kgの真空溶解炉を用いて溶製し、得られた鋼塊を下記の製造法Bにより鋼管に仕上げた。

(1)製造法A（第2の方法に相当）

工程1（工程④に相当）：1220℃に加熱、

工程2（工程⑤に相当）：熱間鍛造にて厚さ15mmの板材に成形、

工程3（工程⑥に相当）：800℃から500℃以下まで0.55℃/秒で冷却

10 工程4（相当工程なし）：外面切削にて厚さ12mmの板材に成形、

工程5（工程⑦に相当）：室温下にて断面減少率30%のロール圧延、

工程6（工程⑧に相当）：1200℃に15分間保持後水冷。

(2)製造法B（第1の方法に相当）

工程1（相当工程なし）：熱間鍛造と外削にて外径175mmの丸鋼に成形、

工程2（相当工程なし）：丸鋼を1250℃に加熱、

20 工程3（相当工程なし）：加熱丸鋼を熱間押出し、外径64mm、肉厚10mmの鋼管に成形、

工程4（工程⑨に相当）：鋼管を1200℃に10分間加熱後1℃/秒で冷却、

工程5（工程⑩に相当）：室温下にて断面減少率33%の引抜き加工、

工程6（工程⑪に相当）：1200℃に10分間保持後水冷。

【0059】

【表1】

【0060】仕上げた板材と鋼管は、オーステナイト結 50 晶粒度番号と混粒率を調べた後、ボイラ組立施工時の熱



処理を模擬して1200℃に30分間保持後水冷する再熱処理を施した。次いで、再度、オーステナイト結晶粒度番号と混粒率を調べた後、下記条件の水蒸気酸化試験に供し、その耐水蒸気酸化性を調べた。なお、オーステナイト結晶粒度番号はASTMに規定される方法に従って測定し、混粒率は前述した方法により求めた。その際、いずれの場合も20視野観察した。

【0061】水蒸気酸化試験条件と評価方法：

試験条件：

蒸気温度：700℃

\*10 【表2】

表 2

区 分	鋼 No	製 造 法	粒 度 と 混 粒 率 (%)				水 蒸 気 酸 化 ス ケ ー ル		高 温 強 度 (MPa)
			最終熱処理後 粒 度	混粒率	再熱処理後 粒 度	混粒率	平均厚さ ( $\mu\text{m}$ )	発生状態	
本 発 明 例	1	A	9.2	5	8.7	10	21	均一	113
	2	A	9.8	0	8.5	5	12	均一	92
	3	A	8.5	0	8.0	0	17	均一	110
	4	A	7.6	5	7.8	5	12	均一	138
	5	A	9.2	5	8.5	5	20	均一	130
	6	A	11.0	15	10.3	15	20	やや不均一	118
	7	A	8.4	5	8.0	10	16	均一	95
	8	A	9.3	0	8.8	5	14	均一	115
	9	A	9.5	5	8.1	10	13	均一	120
	10	A	7.8	5	7.5	5	21	均一	100
	11	A	10.5	0	9.3	10	7	均一	112
	12	A	9.6	0	8.7	5	18	均一	121
	13	A	8.5	0	7.5	5	22	均一	123
	14	B	9.3	5	8.0	10	19	均一	108
	15	B	8.9	5	8.1	5	15	均一	140
	16	B	10.3	15	10.0	20	28	やや不均一	138
比 較 例	17	A	8.6	15	6.0	30	52~80	不均一	50
	18	A	9.2	20	6.5	30	43~90	不均一	53
	19	A	7.4	20	6.3	30	55~70	不均一	55
	20	A	15.4	10	4.8	10	78	均一	60

注1) \*印は、本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

注2) 高温強度は、試験温度700℃、試験時間1万時間でのクリープ破断強度である。

【0064】表2からわかるように、鋼の化学組成および製造条件が本発明で規定する条件を満たすNo. 1~16の鋼からなる供試材は、内層スケール厚さが最大のもので28 $\mu\text{m}$ と薄く、耐水蒸気酸化性が良好である。また、粒度番号が同程度のものの場合、混粒率が小さいものの方が内層スケール厚さが薄く、耐水蒸気酸化性がより良好である。さらに、そのスケールは、図1の(a)に示すように、厚さが均一である。

【0065】これに対し、製造条件は本発明で規定する条件を満たすものの、鋼の化学組成が本発明で規定する条件を満たさないNo. 17~20の鋼からなる供試材は、内層スケール厚さが最も薄いものでも43 $\mu\text{m}$ と厚く、耐水蒸気酸化性が劣る。また、混粒率が高いNo. 17~19の鋼からなる供試材のスケールは、図1の(b)に示すように、瘤状のスケールが生成していて厚さが不均一である。

\* 暴露時間：1000時間

評価方法：試験後の供試材の断面を倍率100の顕微鏡で観察し、生成したスケールのうち、ポーラスで剥離しやすい外層スケールを無視し、緻密な内層スケールのみの厚さを任意の10視野について測定し、その平均値を、供試材の水蒸気酸化スケール厚さとした。

【0062】以上の結果を、再熱処理前後のオーステナイト結晶粒度番号と混粒率と併せて表2に示す。

【0063】

【表2】

【0066】《実施例2》実施例1における製造法Aの工程2を経た後の板材のうち、表1に示す鋼No.2の板材を対象に、表3に示す種々条件の前段熱処理、塑性加工および最終熱処理を施した。

【0067】得られた各板材は、実施例1の場合と同様に、オーステナイト結晶粒度番号と混粒率を調べた後、実施例1と同じ条件の再熱処理を施し、次いで、オーステナイト結晶粒度番号と混粒率を調べた。そして、実施例1と同じ条件の水蒸気酸化試験に供し、その耐水蒸気酸化性を調べ、その結果を表3に併記した。

【0068】なお、オーステナイト結晶粒度番号、混粒率および水蒸気酸化スケール厚さ等は、実施例1と同様の方法により測定した。また、表3の最上段は前述の表2のNo. 2と同じである。

【0069】

【表3】

表 3

鋼 No.	前 段 熱 処 理		塑 性 加 工		最 終 熱 処 理		粒 度 と 混 粒 率 (%)				水 蒸 気 酸 化 ス ケー ル		高 温 強 度 (MPa)
	加熱温度 (°C)	冷却速度 (°C/秒)	加工温度 (°C)	断面減少率 (%)	加熱温度 (°C)	冷却速度 (°C/秒)	最終熱処理後		再 熱 処 理 後		平均厚さ (μm)	発 生 状 態	
2	1220	0.55	室温	30	1200	0.55	9.8	0	8.5	5	12	均一	92
	*1080	0.55	室温	30	1200	0.55	*4.0	25	3.5	30	52~107	不均一	110
	1220	*0.18	室温	30	1200	0.55	8.1	30	6.5	30	40~70	不均一	103
	1220	0.55	*600	30	1200	0.55	*4.5	20	3.8	25	48~105	不均一	108
	1220	0.55	室温	*5	1200	0.55	*3.8	20	3.0	30	60~120	不均一	110
	1220	0.55	室温	30	*1220	0.55	*6.8	10	6.0	10	45~85	不均一	107

注1) \* 印は、本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

注2) 高温強度は、試験温度700°C、試験時間1万時間でのクリープ破断強度である。

【0070】表3からわかるように、前段熱処理、塑性加工および最終熱処理の条件が本発明で規定する範囲を外れる板材は、再熱処理後のオーステナイト結晶粒が著しく粗大化しており、内層スケール厚さが最も薄いものでも40μmと厚く、耐水蒸気酸化性が劣り、しかも内層スケールは瘤状スケールである。

【0071】

【発明の効果】本発明のオーステナイト系ステンレス銅管は、高温に再加熱してもその細粒組織が維持され、耐水蒸気酸化性が損なわれることがない。このため、この銅管を熱交換器管として用いた例えば600°C以上の超

々臨界圧ボイラでは、その安全性および寿命が飛躍的に向上する。また、ボイラ組立時の高温曲げ加工や溶接後の後熱処理を何らの懸念もなく行うことができる。また、本発明の方法によれば、従来法に比べてより高い温度で最終熱処理を行うことができるので、従来の銅管に比べてクリープ強度が高い耐水蒸気酸化性が良好な銅管の製造が可能である。

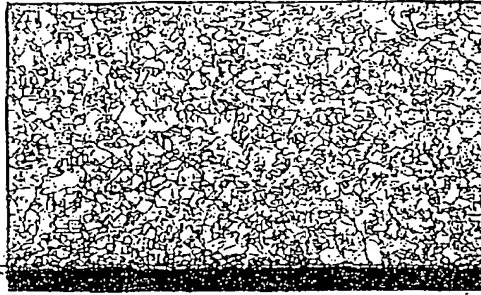
【図面の簡単な説明】

【図1】銅管の内面に生成する水蒸気酸化スケールの生成状態の一例を示す図で、同図(a)は本発明の銅管の場合、同図(b)は比較例の銅管の場合である。

【図1】

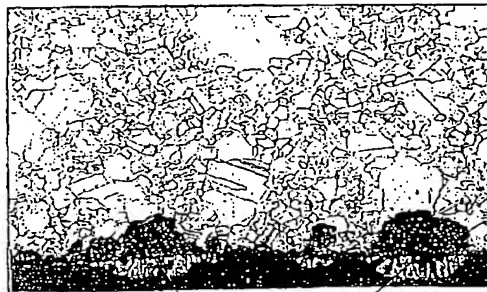
(a)

スケール層



100  $\mu$ m

(b)



瘤状スケール